

**Poli(etilén-tereftalát) újrahasznosítása keverékek és  
kompozitok fejlesztésével**

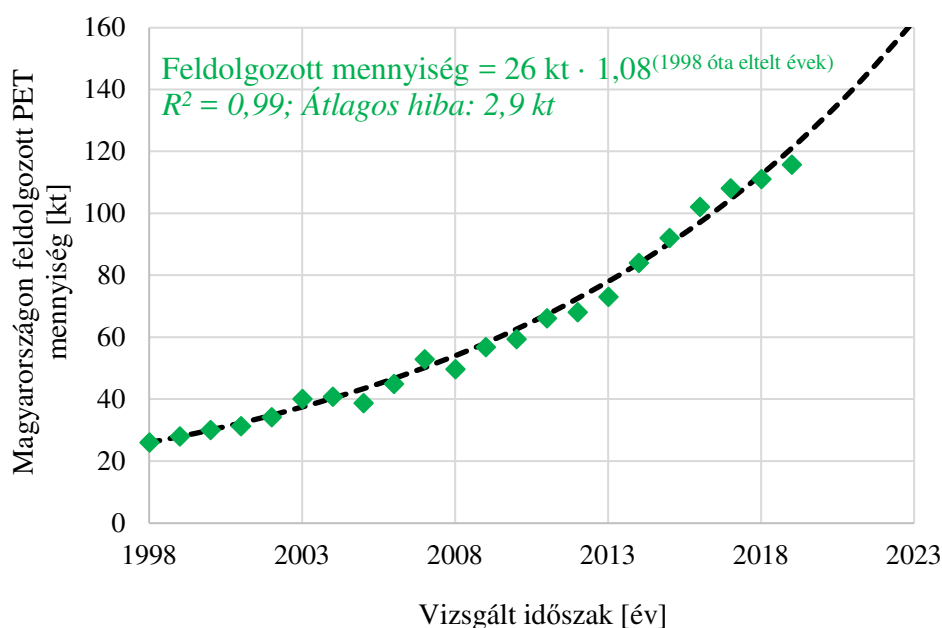
Doktori értekezés tézisei

Dr. Ronkay Ferenc György  
okleveles gépészmérnök

Jászberény, 2021

## 1. Bevezetés

A poli(etilén-tereftalát) (PET) anyagot elsőként Whinfield és Dickson szintetizálták 1941-ben [1]. Az elmúlt 20 évben – hasonlóan a világban megfigyelhető trendhez – a Magyarországon feldolgozott PET mennyisége exponenciális jellegű növekedést mutat, évente átlagosan 7,5% bővüléssel, ami egyedülállónak mondható a hazai műanyagiparban (**1. ábra**) [2–4]. Amennyiben ez a bővülési ütem folytatódik, a felhasznált mennyiség tízévenként megduplázódik. Hasonlóan növekvő trend jellemző Európában és világszerte is [5–8], a világ csomagolási célú PET felhasználása 2018-ban 17,5 millió tonna volt, a 2020-as évek elejére pedig elérheti a 20 millió tonnát is [9, 10].

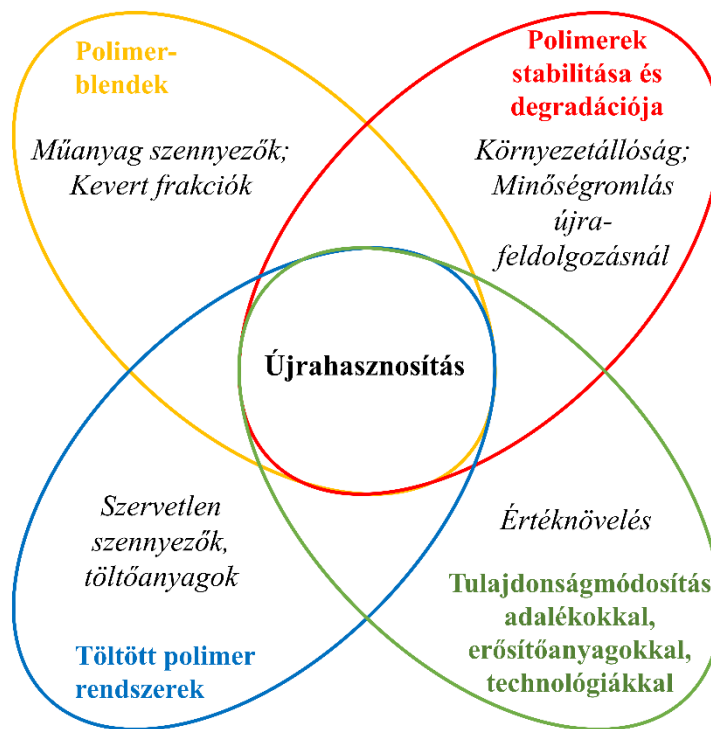


**1. ábra A PET feldolgozás alakulása Magyarországon** [2–4]

A rövid életciklusú, ezért a felhasználással egyenesen arányosan növekvő mennyiségű csomagolási termékekből keletkező hulladékok összegyűjtése és előírt arányú hasznosítása [11, 12] a fenntartható fejlődés szempontjából kiemeleten fontos feladat.

A műanyag-újrahasznosításnak több aspektusa van: a kutatók, a mérnökök és a társadalom nagy része környezetvédelmi kérdésként tekint rá; a feldolgozóipar főleg az anyagi vonatkozásokban érdekelt; a műanyag alkatrészeket használó összeszerelő üzemek pedig elsősorban a másodlagos anyagból készült termékek minőségét tartják szem előtt. Eltekintve ezektől – a sokszor erős érzelmi és gazdasági töltettel bíró – tényezőktől, egy összetett polimer-anyagtudományi kérdéskör bontakozik ki, amelynek főbb pillérei a polimer blendek, a töltött polimer rendszerek, az adalékokkal, erősítőanyagokkal vagy technológiákkal történő fizikai és mechanikai tulajdonságmódosítások (pl. többkomponensű fröccsöntés, habosítás, kompozitok

létrehozása stb.) és a polimer stabilitás, illetve degradáció témaköreibe tartoznak (2. ábra). Önmagában a fizikai újrahasznosítás (reciklálás) tehát nem értelmezhető külön tudományágnak, hanem több tématerület határtudományaként lehet rá tekinteni.



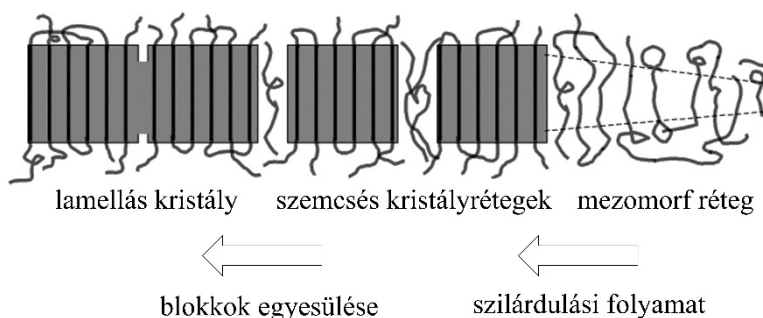
**2. ábra Műanyagok fizikai újrahasznosítása – a folyamat során jelentkező főbb tényezők polimerkutatási részterületekre történő besorolása**

A természetbe kerülő műanyag hulladékok sorsa az utóbbi években itthon és külföldön egyaránt erős társadalmi vitát generált a polimerek felhasználásával kapcsolatban. A nem megfelelően gyűjtött műanyag hulladék jelentős részét a szél és a csapadékvíz a tavakba és a folyókba juttatja, ahonnan a tengerekbe és az óceánokba kerülhet. Az áramlások által kialakított úszó szemétszigetek nem csak sokkolóan csúnyák, hanem veszélyt jelentenek az élővilágra is, ezért sokan a műanyagok haszontalanságának szimbólumává tették őket, bár valójában a felelőtlen emberi viselkedés következményei. Begyűjtésükre napjainkban komoly erőfeszítések történnek [13].

Kutatásaim elsődleges célkitűzése olyan eljárások tudományos háttérének kidolgozása volt, amelyekkel a PET hulladék anyagában újrahasznosítható. Fontos szempontnak tekintettem, hogy a fejlesztett módszerekkel minőség növekedést érjek el és az új alapanyagokat az iparban is alkalmazni lehessen.

## 2. Szakirodalmi összefoglalás, a dolgozat célkitűzései

A vonatkozó szakirodalom a PET molekula-, illetve kristályszerkezetének kialakulásával és tulajdonságaival kiterjedten foglalkozik. Az újrahasznosítás során elősorban a molekulaláncok degradációját, illetve annak hatásait tanulmányozták a reológiai- és mechanikai tulajdonságokra, valamint ezek javítási lehetőségeit. A reciklálásnak viszont fontos lépése az anyag kristályosítása is, akár az anyag feldolgozó gépbe történő adagolásánál fellépő lágyulás/tapadás elkerülése érdekében, akár az esetenként szilárd fázisú polikondenzációs folyamaton is keresztülment regranulátum hűtése, illetve utókezelése során. A polimer anyagtudományban újnak számít Strobl 2000-es évek elején publikál modellje [14], ami nem a lánchajtogatódást tartja a kristályosodás fő rendező elvének, hanem egy három lépésből álló „kötegelődési” folyamatot tételez fel (**3. ábra**), amelynek során elsőként egy mezomorf, átmeneti fázis alakul ki a láncszegmensek összekapcsolódásával, majd a felület laterális növekedésével jönnek létre a kristályrétegek, amelyek kristályos fázissá egyesülnek. Ez eltérő megközelítés, mint a hagyományosan alkalmazott, hajtogatódott rendeződésű molekulaláncokat feltételező Hoffman-Lauritzen elmélet [15, 16].



**3. ábra A Strobl-modell szerinti polimerlánc rendeződési folyamata kristályosodás során [14]**

Kutatásomban célul tűztem ki a különböző degradációs szinten lévő PET anyagok izoterm kristályosítása során kialakuló szerkezetek termikus analízisén alapuló leírását, vizsgálva a kristályosítási idő, hőmérséklet és határviszkozitás (intrinsic viscosity - *IV*) érték hatását a folyamatra. Céloom a kialakuló rendezett szerkezetek osztályba sorolása és a feldolgozás szempontjából kiemelt fontosságú termikus jellemzők megállapítása, amihez módszerként a szakirodalomban elterjedten alkalmazott differenciális pásztázó kalorimetriás (differential scanning calorimetry – DSC) analízist választottam, röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kiegészítve [17–19]. A többszörös DSC csúcsok szakirodalomban alkalmazott felbontása során általában csupán az összetevők

csúcshőmérsékleteit próbálták megállapítani, figyelmen kívül hagyva azt a tényt, hogy a szétválasztott alcsúcsok szuperpozíciója nem adná ki az eredeti többszörös csúcsot [20]. Ennek következményeként az egyes alcsúcsok jellemző oladási entalpiáit nem, vagy nem megfelelően határozták meg, így ez az információ nem állt rendelkezésre következtetések levonásához. Dolgozatomban az értékelés során kísérletet teszek a többszörös DSC csúcsok paraméterezett függvényillesztéssel történő szétválasztására, annak érdekében, hogy az így kapott hőmérséklet és entalpia adatokkal jellemezhessem az egyes alcsúcsokat.

**A PET-re jellemző többszörös csúcsok szétválasztásával meghatározott alcsúcsok elemzésekor célul tűztem ki, hogy megvizsgáljam az elterjedten használt Hoffman-Weeks módszer alkalmazhatóságát.** A módszert alapvetően ugyanis nem a  $T_m^0$  egyensúlyi oladási hőmérséklet pontosabb becslésére fejlesztették ki, hanem pusztán a kristályosítási hőmérséklet növelése során megfigyelt oladási hőmérséklet emelkedés magyarázatára [21, 22].

Az újrahasznosított PET iparilag is alkalmazható, termelékeny technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) megvalósítható habosítása számos kihívást tartamaz, mivel az ömledék állapotban tapasztalható kis viszkozitás a habcellák összeomlását okozhatja. A szakirodalomban fellelhető korábbi kutatásokban a viszkozitás növelése érdekében többféle módszert (molekulalánchossz-növelő adalékok, szilárd fázisú polikondenzáció) is alkalmaztak, ám ezek hatásait nem hasonlították össze egymás közeli IV értékű anyagok esetében, sem kémiai, sem fizikai jellegű habosítási technológiák esetében. **Fontos kutatási motiváció tehát a reciklált PET molekulatömeg-növelési eljárásainak összehasonlítása, majd a módosított alapanyagok habosíthatóságának vizsgálata, különböző habosítási és polimerfeldolgozási technológiák esetén. A tervezett vizsgálatok alapján lehetőség nyílik a különböző technológiákkal gyártott habok cellaméret-eloszlásának pontos jellemzésére és az elért porozitás szerint történő rangsorolására.**

Mivel a PET hulladék a szelektív gyűjtés során leggyakrabban poliolefinekkel keveredik, számos tanulmány foglalkozik reciklált PET/polietilén (PE), illetve reciklált PET/polipropilén (PP) blendekkel [23–26], elsősorban a morfológiai és a reológiai tulajdonságok szempontjából. A blendek ipari alkalmazhatóságát nagy mértékben meghatározó kvázi-statisztikus és dinamikus mechanikai tulajdonságok jellemzése azonban hiányos. **A dolgozat célja a különböző összetételarányú PET/PE blendek viselkedésének széleskörű jellemzése, illetve az üvegszál-erősítés hatásának vizsgálata a blendek tulajdonságaira, annak érdekében, hogy egy-egy adott alkalmazáshoz megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező anyag legyen kiválasztható.**

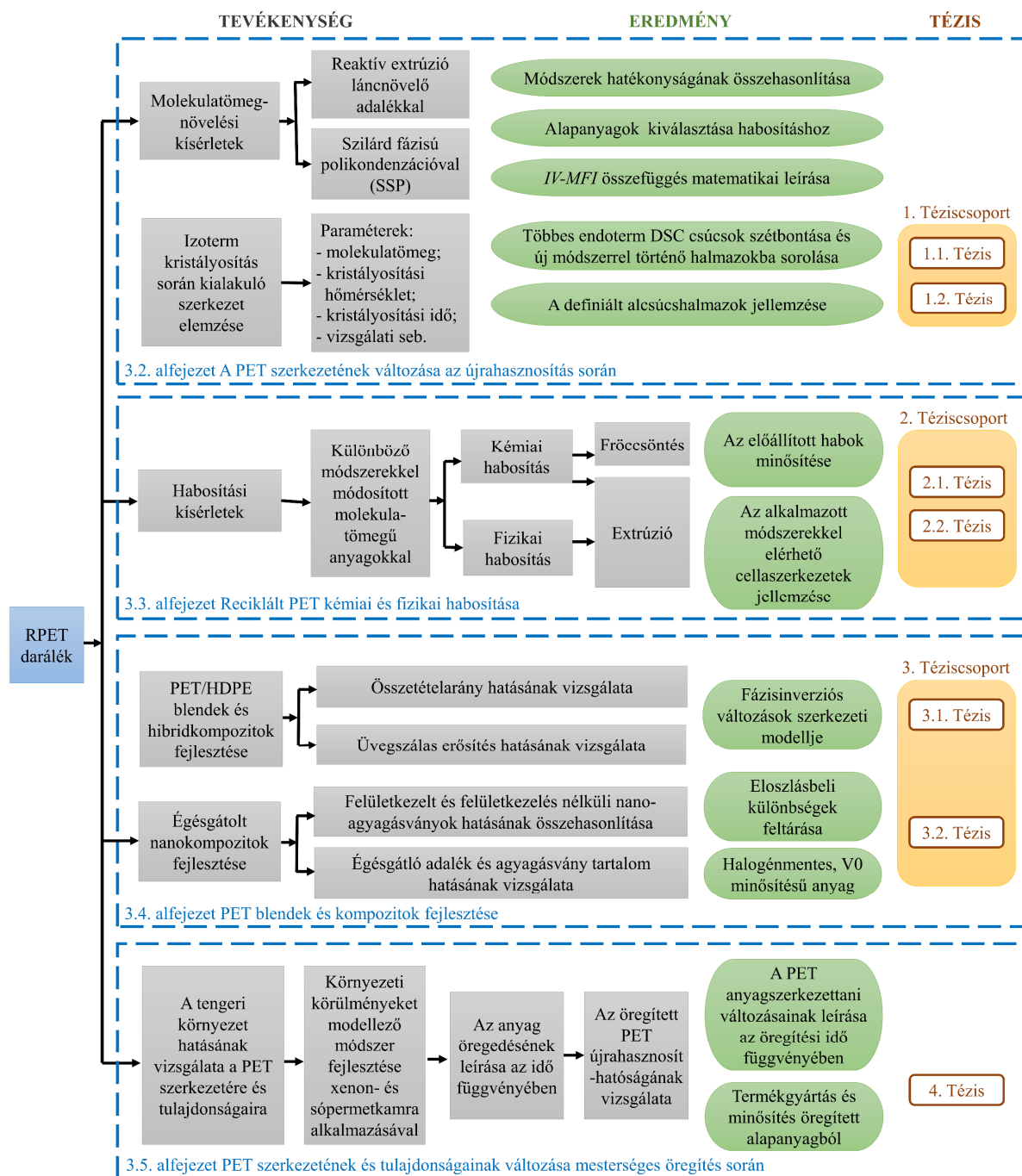
Amennyiben sikerül a visszagyűjtött anyag funkcionális tulajdonságait olyan módon megváltoztatni, hogy abból ne csak csomagolóipari, hanem hosszabb életciklusú termékek gyártása is megvalósítható legyen, akkor új lehetőségek nyílnának meg az újrahasznosításban, amelyek (az újra-) keletkező hulladék mennyiségét is csökkentenék. **Ezért célul tűztem ki olyan halogénmentes, alacsony adaléktartalmú, költséghatékony alapanyag fejlesztését, amely megfelelő égésgátoltsági szinten alkalmas elektronikai termékek gyártásához.** Ezeknél ugyanis a mechanikai jellemzőkön (szilárdság, merevség, szívósság stb.) kívül rendkívül fontos a szabványok alapján előírt megfelelő éghetőségi osztályba történő sorolás is, mivel az elektromos és elektronikai termékek anyagaival szemben folyamatosan szigorítják a külső gyújtóforrással szembeni ellenállást. Ezen termékek külső burkolatainak minimálisan el kell érniük a független Underwriter's Laboratories (USA) által kidolgozott UL 94-es szabványban [27] rögzített V-1 éghetőségi fokozatnak megfelelő követelményeket [28].

A műanyagokat napjainkban számos támadás éri [29–31] a környezetvédők részéről, amelyekért legnagyobb részben a felelőtlen emberi hulladékkezelés a felelős. Az óceánokba kerülő műanyag hulladékokra először 40 évvel ezelőtt hívták fel a figyelmet [32]. Ezek az áramlások miatt szigeteket alkotnak, ennek mennyisége becslések szerint 2025-re elérheti a 150 M tonnát [32–34]. Az úszó és vízfelszínen aprózódó, valamint a partokon található hulladékok többféle módon károsíthatják az élővilágot [35, 36].

Jelenleg nem ismert egységesen elfogadott szabványos módszer a tengervízfelszínen lebegő műanyagok környezetállóságának gyorsított mesterséges vizsgálatára. Talán ez is az oka annak, hogy bár a tengerbe került műanyag hulladékok sorsa egyre intenzívebben kutatott terület, egy 2018-as tanulmány szerint az addig megjelent – tengeri környezetből gyűjtött műanyag hulladékkal foglalkozó – több mint 100 darab szakirodalmi forrás közül egy sem mutatott példát az újrahasznosítási lehetőségekre [37]. **A kutatásom célja ebben a témakörben reprodukálható eljárás kidolgozása a tengeri környezet szimulálására, és a módszerrel a PET hulladék szerkezeti változásainak időbeli nyomon követése, illetve leírása. További kiemelt cél annak vizsgálata, hogy a tengeri körülmények hatására öregedett hulladék alkalmas lehet-e termelékeny ipari gyártástechnológiák nyersanyagának.** Amennyiben sikerül igazolni, hogy – az akár több éves környezeti hatásoknak történő kitétel után is – megfelelő minőségű termékek gyárthatók ezen hulladékokból, az fontos motivációt adhat a begyűjtéshez, ami közvetlenül (az élővilág károsításának csökkentésével) és közvetve is (a kevesebb eredeti alapanyag felhasználásával) a fenntartható fejlődést szolgálja.

### 3. Megvalósult kutatási tevékenység és eredmények

A dolgozat elkészítése során végzett kutatási tevékenységeimet, valamint ezek eredményeit a **4. ábra** foglalja össze. A kísérletek a következő fő témakörökhöz kapcsolódtak: reciklált PET molekulatömegnövelése és kristályosodásának vizsgálata; az anyag fizikai és kémiai habosítása; blendek, hibrid- és nanokompozitok fejlesztése; valamint a tengeri körülmények modellezése és ezek hatásának vizsgálata a PET palackhulladékokra és azok újrahasznosíthatóságára.



4. ábra A kutatás felépítésének vázlatos bemutatása

## 4. Tézisek

### 1. téziscsoport a PET izoterm kristályosítása során kialakuló rendezett szerkezetekről

#### 1.1. tézis

Kimutattam, hogy a PET ömledék állapotból induló, 393 - 493 K tartományban végzett különböző hőmérsékletű izoterm kristályosítását követő DSC felfűtési görbéken összesen ötféle halmazba sorolható endoterm csúcs, illetve alcsúcs különböztethető meg. A halmazba sorolást a csúcsok, illetve többszörös csúcsok esetén a Fraser-Suzuki függvény alkalmazásával egymástól szeparált alcsúcsok olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet, illetve olvadási hőmérséklet *versus* kristályos részarány diagramokon ábrázolt ponthalmazainak szétválasztásával végeztem. A szétválasztás során a halmazokra illesztett görbék átlagos determinációs együtthatója az olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet diagramokon 0,97; az olvadási hőmérséklet *versus* kristályos részarány diagramokon pedig 0,91. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy az egyes halmazok közötti különbség a kialakult krisztallitok méretére, illetve alakjára vezethető vissza, nem pedig az anyag eltérő kristályos formájára.

Az elkülönített öt kristályos halmaz olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet rendszerben felírt Hoffman-Weeks egyeneseinek meredekségvizsgálata alapján megállapítottam és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy csupán egyetlen halmaz esetén esnek a meredekség értékek a lamellavastagodásra tipikusan jellemző 0,15-1,00 tartományba, így csak ennél a halmaznál értelmezhető az egyensúlyi olvadási hőmérséklet Hoffman-Weeks módszerrel meghatározható értéke.

#### 1.2. tézis

Az öt elkülönített halmazba sorolt kristályos szerkezet jellemzése során az izoterm kristályosítási időt ( $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$ ) és hőmérsékletet ( $393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$ ), valamint a vizsgálati felfűtési sebességeket ( $5 \text{ K/perc} \leq dT/dt \leq 25 \text{ K/perc}$ ) a megadott tartományokon belül szisztematikusan változtatva az alábbi megállapításokat tettem:

1.2.a. tézispont: Az 1. halmaz kristályos részaránya és olvadási csúcshőmérséklete a megjelenésére jellemző 423 K izoterm kristályosítási hőmérséklet esetében a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül IV értéktől függetlenül, logaritmikus jelleggel növekvő (a determinációs együttható átlagos értéke és szórása a vizsgált 20 darab függvényt tekintve:  $0,90 \pm 0,08$ ). Ennek oka az



utókristályosodás során időben növekvő méretű (csökkenő felület/térfogat arányú) rendezett területek kialakulása. Bizonyítottam továbbá, hogy az 1. halmaz az előzetes kristályosítás indikátoraként használható, mivel összefüggést mutattam ki az izoterm kristályosítás ideje és hőmérséklete, az  $IV$  érték, valamint az olvadási hőmérséklet a kristályos részarány között. Ezeket a kapcsolatokat a (t.1.2.1) és a (t.1.2.2) összefüggéssel írtam le, amelyek a következő tartományokban értelmezhetők:  $393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$ ;  $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$ ;  $0,59 \text{ dl/g} \leq IV \leq 0,99 \text{ dl/g}$ ;  $0 < X_I < 40\%$ .

$$T_{m,1} = \left[ 0,035 \cdot \ln \left( \frac{t_c}{[h]} \right) - 0,11 \left[ \frac{g}{dl} \right] \cdot IV + 1,11 \right] \cdot T_c + 12,15 [K] \cdot \ln \left( \frac{t_c}{[h]} \right) + 41,07 \left[ \frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV - 26,47 [K] \quad (\text{t.1.2.1})$$

$$T_{m,1} = \left( 69,89 \left[ \frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV - 13,55 [K] \right) \cdot \ln (X_1) + \left( 2,23 [K] - 20,72 \left[ \frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV \right) \cdot \ln \left( \frac{t_c}{[h]} \right) + 2,03 \cdot \left( 2,23 [K] - 20,72 \left[ \frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV \right) + 466,37 [K], \quad (\text{t.1.2.2})$$

ahol  $T_{m,1}$  [K] az 1. halmaz olvadási hőmérséklete,  $IV$  [dl/g] a vizsgált anyag határviszkozitás értéke,  $X_I$  [%] az 1. halmaz kristályos részaránya;  $t_c$  [h] az izoterm kristályosítási idő;  $T_c$  [K] pedig az izoterm kristályosítási hőmérséklet.

1.2.b. tézispont: A 2. halmaz kristályos részaránya a megjelenésére jellemző 463 K izoterm kristályosítási hőmérsékletnél vizsgálva, 1 órás izoterm kristályosítási ideig növekvő, 1 - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül  $IV$  értéktől független, stagnáló jellegű; olvadási hőmérséklete a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül  $IV$  értéktől független, stagnáló jellegű. Ennek oka az, hogy az izoterm kristályosítási hőmérséklet a 443-463 K tartományon belüli növekedésével a 2. halmaz a vizsgálat során egyre kisebb mértékben alakul át 3. halmazzá, így egyre nagyobb részarányban detektálható a felfűtési görbén. A Hoffman-Weeks görbék meredeksége, valamint a röntgenvizsgálatok eredményei alapján a 2. halmaznál lamellavastagodás lép fel, ami nagyobb kristályosítási hőmérséklet esetében egyre stabilabb szerkezet kialakulását eredményezik, ez pedig egyre inkább gátolja a 3. halmazzá történő átalakulást a felfűtés során.

1.2.c. tézispont: A 3. halmaz kristályos részaránya és olvadási csúcshőmérséklete a megjelenésére jellemző 423 K izoterm kristályosítási hőmérsékletnél vizsgálva, a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban konstans. A kristályos részarány értéke lineáris kapcsolatban van az  $IV$  értékkel (determinációs tényező értéke 0,93), ami

alátámasztja, hogy ezen fázis kialakulásakor elsősorban nem az amorf fázisból történő nukleáció, hanem meglévő kristályos részek kapcsolódása/átalakulása valósul meg, ami a rendezett területekből kilógó „rojtokon/hidakon” megy végbe, emiatt a lánc hossz szerepe jelentősebb a kialakuló részarány tekintetében.

1.2.d. tézispont: Kimutattam, hogy 463 K izoterm kristályosítási hőmérséklet felett a nukleációs folyamat jellege megváltozik. DSC és röntgenvizsgálatokkal igazoltam, hogy ekkor egy átmeneti halmaz (4.) képződik, amelynek viselkedése illeszkedik a Strobl-modellre. A 4. halmaz megjelenése csak a 10 perc – 3 óra izoterm kristályosítási időintervallumban figyelhető meg, mivel a kristályosítási idő növekedésével a kristályosítás, illetve utókristályosodás során – időben logaritmikus jelleggel – részben vagy egészben átalakul 5. halmazra. A 4. halmaz időben csökkenő logaritmikus görbéinek determinációs tényezője a 0,91 - 1,00, az 5. halmaz időben növekvő logaritmikus görbéinek determinációs tényezője pedig a 0,85 - 0,95 tartományba esik, a 0,59 – 0,99 dl/g közötti IV értékkel jellemzett anyagok esetében.

#### A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.1.1. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Nagy, D., Szarka, Gy., Iván, B., Kristály, F., Mertinger, V., Bocz, K.: Melting temperature versus crystallinity: new way for identification and analysis of multiple endotherms of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Research*, 27 (2020), Article number: 372. (IF=2,426 - 2019)
- P.1.2. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Investigation of morphology of recycled PET by modulated DSC. *Materials Science Forum* 885 (2017), 263-268.
- P.1.3. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Time dependence of morphology and mechanical properties of injection moulded recycled poly(ethylene terephthalate). *International Polymer Processing* 32 (2017), 203-208. (IF=0,535)

## **2. téziscsoport a reciklált PET-ből előállított habokról**

### **2.1. tézis**

Extrúziós kísérletekkel igazoltam, hogy reciklált PET kémiai és fizikai habosításával más-más porozitástartomány érhető el: kémiai habosítással 10-40%, fizikai habosítással pedig 75-85%. A kísérletekhez kétféle – üzemi szinten költséghatékonyan használható – eljárással módosított hulladék anyagot használtam. A módosítások során a  $0,72 \pm 0,02$  dl/g IV értékkel jellemzett palackdarálékból molekulalánc-növelő adalékkal végzett reaktív extrúziót alkalmazva  $0,74 \pm 0,02$  dl/g, szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) reakcióval és azt követő regranulálással pedig  $0,75 \pm 0,02$  dl/g IV értékű másodlagos alapanyagot állítottam elő. Kimutattam, hogy a habosítás során kialakuló cellaméret eloszlások várható értéke a láncnövelt

alapanyag alkalmazása esetében kisebb, mint az SSP-vel módosított anyag esetében. Ennek oka az, hogy a többfunkciós láncnövelő adalék az anyagban több molekuláris elágazást hoz létre, amely a feldolgozási tartományban nagyobb ömledékviszkozitást biztosít, ez pedig kedvez a habcellák stabilizálódásának, mivel gátolja a cellanövekedés során a cellák egyesülését.

## 2.2. tézis

Reciklált PET alapanyagokból előállított habok esetében Anderson-Darling statisztikai próbával bizonyítottam, hogy a habcellákat gömbökkel modellezve, a gömbök átmérői az extrúziós- és fröccshabosítási technológiák esetében is normális eloszlással jellemezhetők, mind fizikai-, mind kémiai habosítás esetében. Az eloszlások szórása és várható értéke között hatványtörvénnyel leírható kapcsolatot fedeztem fel, így az egyes habosítási technológiákkal előállított anyagok cellaátmérő-eloszlását jellemző sűrűségfüggvény felírható csupán a várható érték ( $0 < E(d)$ ) ismeretében, a (t.2.2) összefüggéssel:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}E(d)} e^{-\frac{(d-[E(d)]^{0,776})^2}{2[E(d)]^2}}, \quad (\text{t.2.2})$$

ahol  $f(d)$  az adott mintában található cellák átmérőjét jellemző sűrűségfüggvény;  $d$  [ $\mu\text{m}$ ] a cellaátmérő;  $E(d)$  [ $\mu\text{m}$ ] pedig a normális eloszlás várható értéke.

### A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.2.1. Bocz, K., Molnár, B., Marosi, Gy., **Ronkay, F.**: Preparation of low-density microcellular foams from recycled PET modified by solid state polymerization and chain extension. *Journal of Polymers and the Environment*, 27 (2019), 343-351. (IF=2,572)
- P.2.2. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Dogossy, G.: The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate. *Thermochimica Acta*, 651 (2017), 65-72. (IF=2,189)
- P.2.3. Bocz, K., **Ronkay, F.**, Molnár, B., Vadas, D., Gyürkés, M., Gere, D., Marosi, Gy., Czigány, T.: Recycled PET foaming: supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, megjelenés alatt

## 3. téziscsoport a PET mátrixú kompozitokról

### 3.1. tézis

Szakító és Charpy-féle bemetszett ütvehajlító vizsgálatokkal kimutattam, hogy PET/PE blendekben a fázis inverzió közelében kialakuló kettős-folytonos szerkezet jelentősen növelte mind a statikus húzószilárdságot és rugalmassági moduluszt, mind az ütőszilárdságot, a blendet alkotó polimerek tulajdonságaihoz képest, azonban 9,1V% üvegszállal erősített PET/PE

hibridkompozitokban a kettős-folytonos szerkezet nem játszik olyan jelentős szerepet a mechanikai tulajdonságok alakulásában, mint az erősítetlen blendekben. Ennek oka az, hogy az erősítetlen blendéknél a kettős-folytonos hálóként rendeződő fázisok jelentősen megnövelik a repedés útját, illetve a fázisok közötti súrlódás növeli az igénybevétel során elnyelt energiát, az üvegszál erősítés viszont jelentősen merevíti a szerkezetet, így a kettős-folytonos szerkezet nem tud lényegesen több energiát elnyelni, mint a diszpergált eloszlások. Cseppelhúzó vizsgálatokkal igazoltam, hogy a felhasznált üvegszál jobban kapcsolódik a PET-hez, mint a PE-hez, ezért a PET kis térfogataránynál is kapcsolatba kerül az üvegszálakkal, nagy részben beburkolva azokat, így – a polimerek közötti gyenge kapcsolódás miatt – rontja terhelésfelvevő tulajdonságukat.

### 3.2. tézis

Elektronikai célú felhasználásra alkalmas, UL94 szabvány szerinti V0 besorolású, halogénmentesen égésgátolt nanokompozitokat fejlesztettem újrahasznosított PET alapanyagból. Különböző felületkezelésű nano-agyagásványokat alkalmazva bebizonyítottam, hogy bár exfoliáció/interkaláció egyik esetben sem alakult ki, az eltérő eloszlatottság jelentős hatással van a kompozitok mechanikai és éghetőségi tulajdonságaira. Pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív röntgen spektrométeres vizsgálatokkal kimutattam, hogy a felületkezelés nélküli természetes montmorillonit az ömledékkeverés során jobban diszpergálódik az újrahasznosított PET mátrixban, mint az organofilizált agyagásvány, amelynek a szerves felületkezelése – az elvégzett termogravimetriai analízis alapján – a kompozit feldolgozási hőmérsékletén károsodik. Vizsgálatokkal igazoltam, hogy a kezeletlen és az organofilizált agyagásványokat 1% adalékolási aránynál összehasonlítva a jobb eloszlatottság nem csak az előállított nanokompozit hajlítószilárdságát és merevségét növeli hatékonyabban, hanem 4% alumínium-trisz-(dietilfoszfinát) égésgátlóval történő kombinálás esetén az égésgátlási tulajdonságokat (gyulladás idő, összes hőkibocsátás, csepegve gyújtó hatás) is kedvezően befolyásolja.

#### A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.3.1. **Ronkay, F.:** Influence of short glass fiber reinforcement on the morphology development and mechanical properties of PET/HDPE blends. *Polymer Composites*, 32 (2011), 586-595. (IF=1,231)
- P.3.2. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.:** Effects of phase inversion on molding shrinkage, mechanical, and burning properties of injection-molded PET/HDPE and PS/HDPE polymer blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56 (2017), 1147-1157. (IF=1,655)

- P.3.3. Molnár, B., **Ronkay, F.**: Effect of solid-state polycondensation on morphological and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polymer Bulletin*, 76 (2019), 2387-2398. (IF=2,014)
- P.3.4. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Szalay, F., Nagy, D., Bodzay, B., Sajó, I.E., Bocz, K.: Development of flame-retarded nanocomposites from recycled PET bottles for the electronics industry. *Polymers*, 11 (2019) (IF=3,426)
- P.3.5. Bocz, K., **Ronkay, F.**, Decsov, K., Molnár, B., Marosi, Gy.: Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 185 (2021), Article number: 109505. (IF=4,032 - 2019)

#### 4. tézis a PET tengeri körülmények között történő öregedéséről

Az általam fejlesztett tengerfelszíni környezetet szimuláló mesterséges öregítés során végzett rendszeres vizsgálatokkal kimutattam, hogy a molekulatömeget jellemző határviszkozitás ( $IV$ ) érték a 0-2520 h intervallumban az idő függvényében alulról korlátos exponenciális jellegű csökkenést mutat a (t.4) összefüggés szerint:

$$IV = IV_0 - IV_{\Delta, \infty}(1 - e^{-kt}), \quad (t.4)$$

ahol  $IV$  [dl/g] a  $t$  időpontban mérhető határviszkozitás érték;  $IV_0$  [dl/g] a kezdeti  $IV$ , értéke 0,77 dl/g;  $t$  [h] a xenon kamrában – 300-800 nm hullámhossztartományra vonatkozó 600 W/m<sup>2</sup> besugárzási intenzitásnál – töltött idő;  $k$  [1/h] az arányossági tényező, értéke 0,0018;  $IV_{\Delta, \infty}$  [dl/g] az elméleti végtelen időnél várható  $IV$  csökkenés, értéke 0,20 dl/g. Az illesztés jóságát jellemző átlagos hiba értéke 0,007 dl/g.

DSC vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a (t.4) összefüggéssel leírt degradáció kezdeti intenzívebb szakaszában a rövidülő molekulaláncok kristályosodási hajlama nagyobb. A (t.4) függvény változásának időben csökkenő intenzitását, illetve alsó korlátját két tényezőre veztettem vissza: egyfelől Raman-spektroszkópiával bizonyítottam, hogy besugárzás hatása nem homogén a PET palackok falában, a keresztmetszet középső területén a károsodás mértéke elhanyagolható; másfelől a palackok 30-33% feletti kristályos részaránya gátolta a degradációs reakciókhoz szükséges molekuláris diffúziós folyamatokat.

Termékgyártási kísérletekkel igazoltam, hogy az  $IV$  csökkenést leíró függvény alsó korlátjának számító 0,56 dl/g értékű anyag, fizikai módszerekkel (extrudálással, fröccsöntéssel, illetve 3D nyomtatással) újrahasznosítható.

#### A tézist alátámasztó publikáció:

- P.4.1. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Gere, D., Czigány, T.: Plastic waste from marine environment: possible routes for recycling. *Waste Management*, 119 (2021), 101-110. (IF=5,448 - 2019)

## 5. Az eredmények gyakorlati hasznosulására

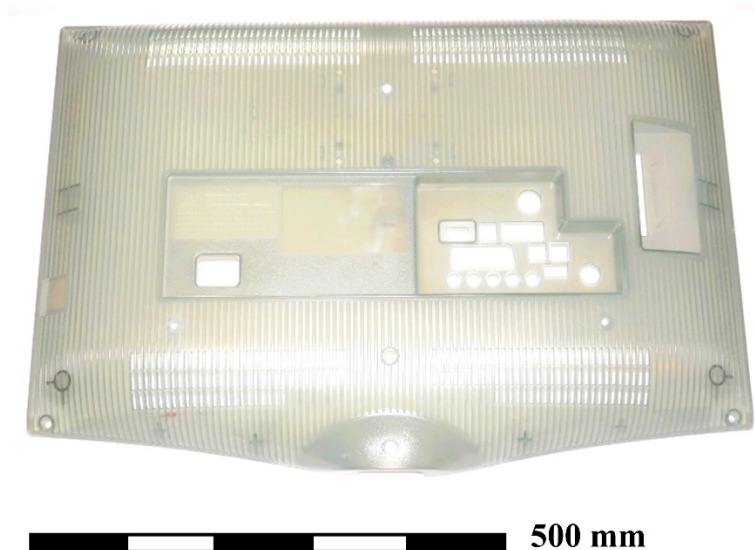
Az értekezés témaválasztásában jelentős szerepet játszottak a műanyag-újrahasznosítóipar oldaláról érkező igények, ezért az alap kutatás eredményeire alapozva többféle alkalmazott kutatás, illetve fejlesztés is épült. Kutatásaim során 2010-től kezdődően lehetőségem volt több nagy hazai PET hulladék hasznosító beruházás szakmai-irányítási feladataiban részt venni, ahol részt vettem az újrahasznosítási technológiák, illetve gépsorok kiválasztásában, felügyeltem a beüzemelés során a paraméterek beállításához szükséges vizsgálatok elvégzését, továbbá kidolgoztam a folyamatos minőségellenőrzéshez szükséges laboratórium háttérrel (műszerek kiválasztás, mintavételi folyamatok definiálása, vizsgálati utasítások és egyéb dokumentációk kidolgozása).

Kiemelném ezek közül a Jász-Plasztik Kft-t, amely vállalatcsoport Magyarországon a legnagyobb műanyagfeldolgozónak számít a felhasznált alapanyag mennyisége alapján, s az elmúlt években egyre nagyobb hangsúlyt helyez az újrahasznosításra. Ennek keretében többszintű PET-újrafeldolgozást valósított meg a beérkező hulladék kezelésétől a késztermékgyártásig. 2015-ben a cég jászapáti telephelyén üzembe állt egy 4 t/h kapacitású PET válogató, tisztító és aprító sor, amelynél feladatom a minőség-ellenőrzés kiépítése és üzemelésének felügyelete, valamint a technológiai folyamatok támogatása volt. A PET darálékot a cég a nagyrédei telephelyén dolgozzuk fel, évi mintegy 20 000 tonna kapacitással, ennek során az előzetesen kristályosított és szárított anyagból 400-500  $\mu\text{m}$  vastagságú lemezeket állítunk elő. Itt elsősorban a technológiai kiépítésében (pl. kristályosítók kiválasztása és beállítása; SSP reaktor beüzemelése, melegalakítógépek hőmérsékletprofiljának optimalizálása) és fejlesztési feladatokban (antisztatizálás, blokkolásgátlás, színezés, poliolefinekkel alkotott blendek fejlesztése stb.) működtem közre.

A SSP eljárás végén alkalmazott regranulálás után a még meleg anyag kristályosítóba kerül, amely külső fűtés nélkül, a granulátumok súrlódása során keletkező hővel biztosítja a kristályosodáshoz szükséges hőmérsékletet. A folyamat során a kristályosodott granulátumok egy részét visszavezetik a kristályosítóba, hogy a teljesen amorf granulátumok nagy rugalmas állapotban fellépő összetapadása elkerülhető legyen. Az SSP-reakció után gyártott regranulátumból vett mintán IV és DSC vizsgálatokat végeztem. A méréssel meghatározott IV érték  $0,79 \pm 0,01$  dl/g-ra, az 1. halmazt jellemző olvadási csúcshőmérséklet 135,5 K-re, a kristályos részarány pedig 1,2%-ra adódott. A kristályosítási idő (2 óra), a kristályosítóban mért hőmérséklet (404 K) valamint a DSC görbén megfigyelhető, az 1. halmazba tartozó indikátor csúcs olvadási hőmérséklete és részaránya alapján az 1.2. tételben leírt (t1.2.1) és (t1.2.2)

összefüggéseket alkalmazva, számolással is meghatároztam a  $T_c$  és az  $IV$  értékét (403 K, illetve 0,80 dl/g), amik jól közelítik a laboratóriumi méréssel meghatározott értékeket. Ezzel bizonyítottam, hogy az 1. csúcshalmazra felírt összefüggések, amely kapcsolatot teremt az  $IV$  érték, a kristályosítási idő és hőmérséklet, az olvadási hőmérséklet és a kristályos részarány között, alkalmazhatóak megszilárdult halmazállapotból történő kristályosítás esetén is. Ipari szempontból kiemelt jelentőségű, hogy a megadott öt paraméter közül bármely három ismeretében a maradék két mennyiség meghatározható, ami nagy segítséget nyújt az SSP reaktor és a kristályosító működésének felügyeletéhez, monitorozásához.

Az égésgátolt receptúrák fejlesztése során a legkedvezőbb eredményeket a reciklált PET + 4% FR + 1% MMT összetételű anyag érte el az UL94 szabvány szerinti és a mechanikai tulajdonságok szempontjából. Ez az anyag – összehasonlítva az elektromos és elektronikai iparban használt egyéb alternatívákkal – alkalmas lehet televízió alkatrészek gyártására is. A reciklált palackokból fejlesztett alapanyag szilárdsága és merevsége hasonló szinten van, mint az alternatív – és sokkal költségesebb – égésgátolt PC/ABS alapanyagé, és jóval meghaladja egy égésgátolt HIPS alapanyagét. A félüzemi teszt során a fejlesztett reciklált PET + 4% FR + 1% MMT összetételű anyagból 0,9 kg tömegű TV hátsó burkolati elemet fröccsöntöttem (5. ábra).



**5. ábra Reciklált PET-ből fröccsöntött, égésgátolt televízió hátlap**

2020 novemberében kutatótársaimmal szabadalmat nyújtottunk be (P 2000393 „Hőre lágyuló polieszter és ennek előállítás”), amelyben – kutatási eredményeimet felhasználva – extrudálási és fröccsöntési célú, növelt ütőszilárdságú reciklált PET alapú blendek előállíthatóságát mutattuk be.

## Irodalomjegyzék

1. Whinfield, J.R., Dickson, J.T.: Polymeric linear terephthalic esters. Patent Nr. 578 079 ICI, (1941).
2. Gyimesi, G.: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2003-ban. Műanyag és Gumi. 41, 249–258 (2004).
3. Buzási, L.: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2007-ben. Műanyag és Gumi. 45, 210–217 (2008).
4. Buzási, L.: Magyarország műanyagipara 2019-ben. Polimerek. 6, 977–987 (2020).
5. Ronkay, F., Kasza, D.: Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága. Műanyag és Gumi. 51, 88–91 (2014).
6. Zhang, H., Wen, Z.-G.: The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing, China. Waste Manag. 34, 987–998 (2014).
7. Shena, L., Worrell, E., Pate, M.K.: Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to fibre recycling. Resour. Conserv. Recycl. 55, 34–52 (2010).
8. Welle, F.: Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview. Conserv. Recycl. 55, 865–875 (2011).
9. Research and Markets: PET Bottle Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024. , Dublin (2019).
10. Mishra, B., Gupta, M.K.: Performance study on bituminous concrete mixes using varying content and sizes of shredded polyethylene terephthalate. J. Mater. Civ. Eng. 33, 04020436 (2021).
11. 2012. évi CLXXXV. Törvény a hulladékról.
12. 2016. évi LXXXIX. Törvény a hulladékról szóló 2012. évi CLXXXV. törvény módosításáról.
13. <https://assets.theoceancleanup.com> Elérés: 2020. 07. 31.
14. Strobl, G.: From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? Eur. Phys. J. E. 3, 165–183 (2000).
15. Lauritzen, J.I., Hoffman, J.D.: Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A-Physics Chem. 64, 73–102 (1960).
16. Lauritzen, J.I., Hoffman, J.D.: Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. J. Appl. Phys. 44, 4340–4352 (1973).
17. Zhou, C., Clough, S.B.: Multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate). Polym. Eng. Sci. 28, 65–68 (1988).
18. Kong, Y., Hay, J.N.: Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). Polymer (Guildf). 44, 623–633 (2003).
19. Sweet, G.E., Bell, J.P.: Multiple endotherm melting behavior in relation to polymer morphology. J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys. 10, 1273–1283 (1972).
20. Medellín-Rodríguez, F.J., Phillips, P.J., Lin, J.S.: Melting behavior of high-temperature polymers. Macromolecules. 29, 7491–7501 (1996).
21. Marand, H., Xu, J., Srinivas, S.: Determination of the equilibrium melting temperature of polymer crystals: linear and nonlinear Hoffman-Weeks extrapolations. Macromolecules. 31, 8219–8229 (1998).
22. Hoffman, J.D., Miller, R.: Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. Polymer (Guildf). 38, 3151–3212 (1997).
23. Chen, R.S., Ab Ghani, M.H., Salleh, M.N., Ahmad, S., Gan, S.: Influence of blend composition and compatibilizer on mechanical and morphological properties of recycled HDPE/PET blends. Mater. Sci. Appl. 05, 943–952 (2014).
24. Thumsorn, S., Yamada, K., Leong, Y.W., Hamada, H.: Development of Cockleshell-Derived CaCO for Flame Retardancy of Recycled PET/Recycled PP Blend. Mater. Sci. Appl. 02, 59–69 (2011).
25. Zhu, Y., Liang, C., Bo, Y., Xu, S.: Non-isothermal crystallization behavior of compatibilized



- polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 119, 2005–2013 (2015).
26. Ronkay, F., Mészáros, L., Jánoki, G., Czvikovszky, T.: The Effect of Pre-Electron Beam Irradiation of HDPE on the Thermal and Mechanical Properties of HDPE/PET Blends. *Mater. Sci. Forum.* 659, 85–90 (2010).
  27. UL94: Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. (2013).
  28. Károlyné, P.: Hogyan mérsékelhető a műanyagok éghetősége? *Műanyagipari Szle.* 5, 1–11 (2008).
  29. Miranda, D. de A., de Carvalho-Souza, G.F.: Are we eating plastic-ingesting fish? *Mar. Pollut. Bull.* 103, 109–114 (2016).
  30. Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E., Kooi, M., Mintenig, S., Ossendorp, B.C., Redondo-Hasselerharm, P.E., Verschoor, A., Van Wezel, A.P., Scheffer, M.: Risks of plastic debris: unravelling fact, opinion, perception, and belief. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11513–11519 (2017).
  31. Chae, Y., An, Y.J.: Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environ. Pollut.* 240, 387–395 (2018).
  32. Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L.: Plastic waste inputs from land into the ocean. *Sci. Res. Reports.* 347, 768–771 (2015).
  33. Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S.: Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci. Rep.* 1–15 (2018).
  34. Lebreton, L.C.M., Van Der Zwet, J., Damsteeg, J.W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J.: River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, 1–10 (2017).
  35. Wilcox, C., Mallos, N.J., Leonard, G.H., Rodriguez, A., Hardesty, B.D.: Using expert elicitation to estimate the impacts of plastic pollution on marine wildlife. *Mar. Policy.* 65, 107–114 (2016).
  36. Ganguly, S., Choudhary, S.: Adverse effect of plastic pollution affecting animals and birds: a rising concern. *Acta Sci. Agric.* 2, 84–85 (2018).
  37. Schneider, F., Parsons, S., Clift, S., Stolte, A., McManus, M.C.: Collected marine litter — A growing waste challenge. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 162–174 (2018).

### A kutatás során a témakörben született saját publikációk:

- S1. **Ronkay, F.**, Czigány, T.: Eredeti és reciklált polietilén-tereftalát tulajdonságváltozásának összehasonlítása mesterséges öregítés során. *Anyagvizsgálók Lapja* 18, 79-85 (2008).
- S2. Vas, L.M., **Ronkay, F.**, Czigany, T.: Active fiber length distribution and its application to determine the critical fiber length. *Polymer Testing* 28, 752-759 (2009). (IF=1,667)
- S3. **Ronkay, F.:** Nem elegyedő polimer blendek morfológiájának változása a feldolgozás különböző szintjein. In: VII. Országos Anyagtudományi Konferencia. Balatonkenese, Magyarország. (2009) Paper: 20
- S4. Jánoki, G., **Ronkay, F.:** Nem elegyedő polimer keverékek szerkezete és mechanikai tulajdonságai. *Anyagvizsgálók Lapja* 20, 16-21 (2010).
- S5. **Ronkay, F.**, Mészáros, L., Jánoki, G., Czvikovszky, T.: The effect of pre-electron beam irradiation of HDPE on the thermal and mechanical properties of HDPE/PET blends. *Materials Science Forum*, 659, 85-90 (2010).
- S6. **Ronkay, F.:** Impact of fiber reinforcement on polymer blend properties. *Plastics Research Online*, 1-3 (2011).
- S7. **Ronkay, F.:** Influence of short glass fiber reinforcement on the morphology development and mechanical properties of PET/HDPE blends. *Polymer Composites*, 32, 586-595 (2011). (IF=1,231)

- S8. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Polimerek újfajta szétválasztási lehetősége. In: Czél, György (szerk.) *Mechanoplast 2013. Tudományos Konferencia*. Miskolc, Magyarország. Miskolci Egyetem, 1-6 (2013).
- S9. Dogossy, G., **Ronkay, F.**: Hulladék PET minőségnövelt újrahasznosítása. *A Jövő Järműve*, 8, 47-49 (2013).
- S10. Dogossy, G., **Ronkay, F.**: Reciklált PET habosítása. In: Csibi, Vencel-József (szerk.) *OGÉT 2013 XXI Nemzetközi Gépészeti Találkozó*. Kolozsvár, Románia. Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 97-100 (2013).
- S11. Turfa, E., Dogossy, G., **Ronkay, F.**: Reciklált PET tulajdonságainak javítása reaktív extrúzióval. *Anyagok Világa*, 11, 50-58 (2013).
- S12. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Alternative polymer separation technology by centrifugal force in a melted state. *Waste Management*, 34, 2104-2112 (2014). (IF=3,220)
- S13. **Ronkay, F.**, Kasza, D.: Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága. *Műanyag és Gumi*, 51, 88-91 (2014).
- S14. Dobrovsky, K., Szabó, D., **Ronkay, F.**: Műanyag keverékek ömledékállapotban történő szétválaszthatóságának vizsgálata. *Polimerek*, 1, 155-160 (2015).
- S15. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Effects of SEBS-g-MA on rheology, morphology and mechanical properties of PET/HDPE blends. *International Polymer Processing*, 30, 91-99 (2015). (IF=0,523)
- S16. Dobrovsky, K., Csergő, V., **Ronkay, F.**: Alternative, new method for predicting polymer waste stream contents. *Materials Science Forum*, 812, 247-252 (2015).
- S17. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Toughness improvement in ternary HDPE/PS/PET polymer blends with compatibilizer. *Acta Technica Jaurinensis*, 8, 36-46 (2015).
- S18. Molnár, B., **Ronkay, F.**: Fröccsöntés során kialakuló szerkezet hatása eredeti és reciklált PET mechanikai tulajdonságaira. *Polimerek*, 1, 124-128 (2015).
- S19. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Influence of morphology and compatibilizer on burning behavior of PET/HDPE blend. *AIP Conference Proceedings*, 1779, Paper: 080012 5 p. (2016).
- S20. Gere, D., Iván, G., Molnár, B., **Ronkay, F.**: Reciklált PET költséghatékony gőcképzési lehetőségei. In: Csibi, Vencel-József (szerk.) *OGÉT 2016: XXIV. Nemzetközi Gépészeti Találkozó*. Kolozsvár, Románia. Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT) 516, 147-150 (2016).
- S21. Molnár, B., **Ronkay, F.**: Morphological and mechanical properties of injection molded recycled poly(ethylene terephthalate) samples. *AIP Conference Proceedings* 1779, Paper: 140007. 5p. (2016).
- S22. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Investigation of morphology of recycled PET by modulated DSC. *Materials Science Forum* 885, 263-268 (2017).
- S23. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Time dependence of morphology and mechanical properties of injection moulded recycled poly(ethylene terephthalate). *International Polymer Processing* 32, 203-208 (2017). (IF=0,535)
- S24. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Effects of Phase Inversion on molding shrinkage, mechanical, and burning properties of injection-molded PET/HDPE and PS/HDPE polymer blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56, 1147-1157 (2017). (IF=1,655)
- S25. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.**: Influence of the phase inversion on mould-shrinkage, mechanical- and burning properties of polymer blend. *Materials Science Forum*, 885, 36-41 (2017).

- S26. Ronkay, F., Molnár, B., Dogossy, G.: The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate. *Thermochimica Acta*, 651, 65-72 (2017). (IF=2,189)
- S27. Gere, D., **Ronkay, F.**: Szárítási paraméterek vizsgálata PET feldolgozása esetén. *Polimerek*, 3, 253-256 (2017).
- S28. Szolnoki, B., Domján, J., **Ronkay, F.**, Molnár, B., Marosi, Gy., Bocz, K.: PET értéknövelő újrahasznosítása nanokompozitok fejlesztésével. *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv*, 15, 87-94 (2017).
- S29. Bocz, K., Molnár, B., Marosi, Gy., **Ronkay, F.**: Preparation of low-density microcellular foams from recycled PET modified by solid state polymerization and chain extension. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 343-351 (2019). (IF=2,572)
- S30. Molnár, B., **Ronkay, F.**: Effect of solid-state polycondensation on morphological and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polymer Bulletin*, 76, 2387-2398 (2019). (IF=2,014)
- S31. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Szalay, F., Nagy, D., Bodzay, B., Sajó, I.E., Bocz, K.: Development of flame-retarded nanocomposites from recycled PET bottles for the electronics industry. *Polymers*, 11 (2019). (IF=3,426)
- S32. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Nagy, D., Szarka, Gy., Iván, B., Kristály, F., Mertinger, V., Bocz, K.: Melting temperature versus crystallinity: new way for identification and analysis of multiple endotherms of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Research*, 27. Article number: 372 (2020). (IF=2,426 - 2019)
- S33. Bocz, K., **Ronkay, F.**, Decsov, K., Molnár, B., Marosi, Gy.: Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 185, Article number: 109505 (2021). (IF=4,032 - 2019)
- S34. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Gere, D., Czigány, T.: Plastic waste from marine environment: possible routes for recycling. *Waste Management*, 119, 101-110 (2021). (IF=5,448 - 2019)
- S35 Bocz, K., **Ronkay, F.**, Molnár, B., Vadas, D., Gyürkés, M., Gere, D., Marosi, Gy., Czigány, T.: Recycled PET foaming: supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, megjelenés alatt

## Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm **feleségemnek** a nyugodt családi háttér biztosítását és szakmai munkám folyamatos támogatását. Köszönöm **szüleimnek** a nevelést és a munkára történő inspirációt.

Köszönöm szakmai-tudományos mentoraim folyamatos támogatását, kiemelten **Prof. Dr. Czigány Tibor** akadémikus és **Prof. Dr. Czvikovszky Tibor** (BME, Polimertechnika Tanszék) iránymutatásait. Köszönöm nekik, valamint **Prof. Dr. Vas Lászlónak** (BME, Polimertechnika Tanszék) a részletes előbírálókat, amelyek segítették a dolgozat végső megformálását.

Köszönöm a Jász-Plasztik Kft. vezetőinek, elsősorban **Kasza Lajos** tulajdonos ügyvezető igazgatónak és gyermekeinek: **Kasza Dórának** és ifj. **Kasza Lajosnak** a

fejlesztések irányában tett elköteleződését, a kutatólaboratórium létrehozását és az ipari szemlélet átadását. Köszönöm továbbá az Imsys Kft. ügyvezető igazgatója, **Dr. Varga József** bizalmát, aki megbízott a cég Anyagvizsgáló Laboratóriumának vezetésével.

Hálás vagyok a témában a kutatási témámat támogató, velem együtt dolgozó egyetemi kollégáknak és kollégáknak, kiemelten **Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.) és **Dr. Dogossy Gábornak** (SZE, Anyagtudományi és Technológiai Tsz.), akikkel több, mint tíz éve sikeres, közös kutatómunkát folytathatok. Köszönöm a szakmai konzultációkat **Prof. Dr. Marosi Györgynek** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.) és néhai **Prof. Dr. Karger-Kocsis Józsefnek**. Köszönöm továbbá a mérési és konzultálási lehetőséget, valamint a vizsgálatokban nyújtott segítséget **Dr. Bodzay Brigittának** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.), **Dr. Sajó Istvánnak** (PTE, Szentágotthai János Kutatóközpont), **Prof. Dr. Iván Béla** akadémikusnak és **Dr. Szarka Györgyinek** (TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet) valamint **Prof. Dr. Mertinger Valériának** (ME, Fémtani és Képlékenyalakítási Intézeti Tsz.) és **Dr. Kristály Ferencnek** (ME, Ásványtani és Földtani Intézet). Köszönök minden segítséget korábbi munkahelyem, a BME Gépészmérnöki Kar Polimertechnika Tanszék többi munkatárának is. Hálás vagyok a „The Ocean Cleanup” projekt résztvevőinek, név szerint **Laurent Lebreton**-nak és **Dr. Sarah-Jeanne Royer**-nek (University of Hawaii), akikkel közösen kutatjuk a tengeri környezetbe kerülő műanyagok viselkedését és újrahasznosíthatóságát.

Köszönöm PhD hallgatóim konstruktív munkáját **Dr. Király Anettnek**, **Dr. Dobrovsky Károlynak**, **Gere Dánielnek** és kiemelten **Dr. Molnár Bélának**, akivel tanulmányai után lehetőségem nyílt a Jász-Plasztik Kft-nél és az Imsys Kft-nél is együtt dolgozni. Köszönöm a témával foglalkozó BSc és MSc hallgatóimnak a közreműködést: **Szalay Ferencnek**, **Iván Georginának**, **ifj. Kasza Jánosnak**, **Nagy Dórának**, **Lovas Zoltánnak**, **Kozák Mariannak**, **Kóczán Gábornak** és **Turfa Eszternek**.

Köszönöm **Jókúti Andrásnak** a BME Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ iparjogvédelmi vezetőjének a szabadalmunk benyújtásához adott rengeteg segítségét.

Köszönöm a kutatásaimat finanszírozó pályázati lehetőségeket: Országos Tudományos Kutatási Alap posztdoktori (OTKA PD 72722) és kutatói (OTKA K 109224) támogatását, az MTA Bolyai kutatói ösztöndíját (2007-2010), a Nemzeti Kiválóság Program Magyar Zoltán Posztdoktori ösztöndíját (A1-MZPD-12-00819), valamint az NKFI Versenyképességi és kiválósági együttműködés projekt-támogatását (2018-1.3.1-VKE-2018-00017). Köszönöm továbbá a Gazdaságfejlesztési és Innovációs Operatív Programnak, hogy a támogatta nagyértékű Raman mikroszkópunk beszerzését (GINOP-1.2.8-20-2020-00749).